

1011/2004 7 00 9 0 3 0

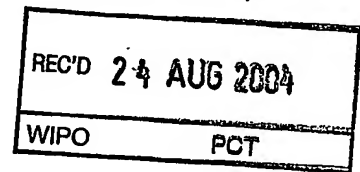
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PC T/EP04/8050

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/09050



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 38 479.0

Anmeldetag: 21. August 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,
84489 Burghausen/DE

Bezeichnung: Silikonhaltige Polyvinylacetale

IPC: C 08 G, C 08 F, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Silikonhaltige Polyvinylacetale

Die Erfindung betrifft silikonhaltige Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

5

Polyvinylacetale sind bereits seit 1924 bekannt, wobei in der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvinylacetale werden in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat -> Polyvinylalkohol -> Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produkte resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalkohol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeutung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral (PVB) erlangt. Der größte Anwendungs-
bereich für Polyvinylacetale ist die Herstellung von Sicherheitsgläsern im Automobilbau und in der Architektur, wobei weichgemachte Polyvinylbutyral-Folien als Zwischenschicht in Glasscheiben eingesetzt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet für Polyvinylacetale ist die Verwendung in korrosionsschützenden Beschichtungen. Unter anderem aufgrund ihrer guten Pigment-Bindekraft werden Polyvinylacetale auch als Bindemittel in Lacken und speziell in Druckfarben eingesetzt.

20

30

35

In den genannten Anwendungen werden die Polyvinylacetale in bestimmten Fällen mit Silikon modifiziert. Um die Widerstandsfähigkeit von Glaslaminaten mit Polyvinylacetal-Zwischenschicht zu verbessern, wird in der JP-A 06-211549 empfohlen, die Zwischenschicht aus weichgemachtem Polyvinylacetal mit Silikonöl zu modifizieren. In der US-A 4,277,299 wird der Zusatz von Polysiloxanharz als Release-Agent für Glaslamine mit Polyvinylacetalbeschichtung empfohlen. Die JP-A 60-210551 beschreibt, dass die Schlagfestigkeit von Glaslaminaten mit Polyvinylbutyral-Zwischenschicht durch Modifizierung mit Silikonöl verbessert werden kann. Nachteilig ist dabei, dass es aufgrund der schlechten Mischbarkeit von Silikonem mit Polymeren zur Entmischung der Zusammensetzung und zur Migration des Silikonanteils kommen kann.

Aus dem Stand der Technik ist darüber hinaus bekannt, Polyvinylacetale mittels Pfropfung oder polymeranaloger Umsetzung mit Silikon zu modifizieren. Aus der JP-A 08-73542 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Vinylalkohol-Einheiten eines Polyvinylbutyrals mit Methacrylisocyanat umgesetzt werden, und dann ungesättigte Trialkoxysilane aufgepfropft werden. In der JP-A 09-141801 werden auf die Vinylalkohol-Einheiten eines Polyvinylacetals Polydimethylsiloxan-Ketten aufgepfropft. Die JP-A 02-141289 beschreibt die polymeranaloge Umsetzung von unter anderem Polyvinylbutyral mit einem Polysiloxan. In der JP-A 07-290847 wird Polyvinylacetoacetal in Gegenwart von Diisocyanat mit einem OH-terminierten Polysiloxan umgesetzt.

Nachteilig bei der Herstellung von silikonmodifizierten Polyvinylacetalen mittels polymeranaloger Umsetzung sind die sehr umständlichen Synthesen, welche mit Nebenreaktionen verbunden sind und zu Gemischen bzw. zu vernetzten Produkten führen können. Die oftmals instabile und häufig ungenügende Anbindung des Silikonanteils kann darüber hinaus zu Phasentrennung und Entmischung des Produkts führen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit Silikon modifizierte Polyvinylacetale zur Verfügung zu stellen, welche einen kovalent gebundenen Silikonanteil enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind silikonhaltige Polyvinylacetale erhältlich mittels

1) Copolymerisation von

a) einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und

b) einem oder mehreren Silikonmakromeren mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, und

2) anschließender Verseifung des Copolymers zum silikonhaltigen Polyvinylalkohol, und

3) nachfolgender Acetalisierung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen.

Geeignete Vinylester a) sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Gegebenenfalls können neben dem Vinylesteranteil noch ein oder mehrere weitere Monomere a) enthalten sein. Deren Anteil wird dann so bemessen, dass der Vinylesteranteil im silikonhaltigen Mischpolymerisat ≥ 40 Mol-% beträgt. Beispiele für weitere Monomere a) sind solche aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.

Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden.

Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt.

Geeignete weitere Monomere a) sind auch polymerisierbare Silane bzw. Mercaptosilane. Bevorzugt sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxy-

propylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriaceto-

5 oxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxyvinylsilan, 3-(Triethoxysilyl)-

10 propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere Beispiele sind funktionalisierte (Meth)acrylate, insbesondere Epoxy-funktionelle wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, oder Hydroxyalkyl-funktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate, oder cyclische Monomere, wie N-Vinylpyrrolidon. Ferner können noch

15 ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und Carbonsäurenitrile, Monoester der Fumarsäure und Maleinsäure verwendet werden. Bevorzugt werden

20 Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, N-Vinylformamid, Acrylamid, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure sowie deren Salze.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach

30 ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalat, Allylmethacrylat, Butandiolldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

35

Geeignete polymerisierbare Silikonmakromere b) sind solche mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiRR^1O)_b(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils
5 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, b 0 bis 10 ist, und n 3 bis 1000 ist, wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikonmakromere mindestens eine polymerisierbare Gruppen enthalten.

10 In der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiRR^1O)_b(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ sind Beispiele für Reste R Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexyl-
reste wie der n-Hexylrest, Heptylreste wie der n-Heptylrest,
15 Octylreste wie der n-Octylrest und iso-Octylreste wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste wie der n-Nonylrest, Decylreste wie der n-Decylrest, Dodecylreste wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste wie der n-Octadecylrest, Cycloalkyl-
reste wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methyl-
20 cyclohexylreste.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, Amyl- und Hexyl-Rest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist. Bevorzugte Alkoxyreste R sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und n-Butoxyrest, welche gegebenenfalls noch mit Oxyalkylenresten wie Oxyethylen- oder Oxymethylen-Resten substituiert sein können. Beson-
30 ders bevorzugt werden der Methoxy- und Ethoxyrest.

Die genannten Alkylreste und Alkoxyreste R können gegebenenfalls auch substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Alkoxysilylgruppen und Hydroxygruppen.

Geeignete polymerisierbare Gruppen R^1 sind Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen. Beispiele für solche polymerisierbare Gruppen sind die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, sowie Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyl-Gruppe, wobei die Alkylreste 1 bis 4 C-Atome
5 enthalten. Bevorzugt werden die Vinylgruppe, 3-Methacryloxypropyl-, Methacryloxymethyl-, Acryloxymethyl- und 3-Acryloxypropyl-Gruppe. Als polymerisierbare Gruppe ist in diesem Zusammenhang auch eine kettenübertragende Gruppe wie die Mercaptoalkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen zu verstehen.

10 Bei den nur einfach mit ungesättigten Gruppen substituierten Siliconen sind α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(methacryloxymethyl)-
15 Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane bevorzugt. Bei den α -monofunktionellen Polydimethylsiloxanen befindet sich am anderen Kettenende ein Alkyl- oder Alkoxyrest, beispielsweise ein Methyl- oder Butylrest.

20 Besonders bevorzugt sind Siliconmakromere mit linearer oder verzweigter Struktur, mit R = Methylrest, und mit n = 3 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500, welche eine oder zwei terminale (ein $a = 1$ oder beide $a = 1$), polymerisierbare Gruppen enthalten; oder ein oder mehrere kettenständige (beide $a = 0$ und $b \geq 1$) polymerisierbare Gruppen enthalten; oder 1 bis 2 terminale und mindestens eine kettenständige (1 oder 2 $a = 1$ und $b \geq 1$), polymerisierbare Gruppen enthalten. Beispiele hierfür sind Polydialkylsiloxane mit einer oder zwei Vinyl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl- oder Mercaptoalkyl-Gruppen, wobei die Al-
30 kylgruppen gleich oder verschieden sein können und 1 bis 6 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt werden α, ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane (wie beispielsweise die VIPO-Öle der Wacker-Chemie GmbH), α, ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(meth-
35 acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane. Be-

vorzugt werden auch α -Mono-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane oder α,ω -Di-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane eingesetzt.

5 Am meisten bevorzugt werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane. Geeignet sind ferner Gemische von linearen oder verzweigten Polydialkylsiloxanen ohne polymerisierbare Gruppe, insbesondere Polydimethylsiloxanen, mit linearen oder verzweigten Polydialkylsiloxanen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, welche
10 eine und/oder zwei polymerisierbare Gruppen, insbesondere Vinylgruppen am Kettenende enthalten. Beispiele für solche Gemische sind binäre Gemische aus Polydialkylsiloxanen, welche eine polymerisierbare Gruppe enthalten und Polydialkylsiloxanen ohne polymerisierbare Gruppe, sowie binäre Gemische aus Polydialkylsiloxanen, welche zwei polymerisierbare Gruppen enthalten
15 und Polydialkylsiloxanen ohne polymerisierbare Gruppe, wobei der Anteil an unfunktionellen Polydialkylsiloxanen jeweils 0.5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonmakromere beträgt.

20 Bevorzugt werden auch ternäre Gemische aus Polydialkylsiloxanen, welche zwei polymerisierbare Gruppen enthalten, Polydialkylsiloxanen, welche eine polymerisierbare Gruppe enthalten und Polydialkylsiloxanen ohne polymerisierbare Gruppe, wobei besonders bevorzugt die Gewichtsanteile in der Mischung 0.5 bis 10 Gew.-% an Polydialkylsiloxan ohne polymerisierbare Gruppe, 5 bis 50 Gew.-% an Polydialkylsiloxanen mit einer polymerisierbaren Gruppe und 40 bis 90 Gew.-% an Polydialkylsiloxan mit zwei polymerisierbaren Gruppen betragen, jeweils be-
30 zogen auf das Gesamtgewicht der Silikonkomponente. Die genannten Polydialkylsiloxane sowie deren Gemische sind im Handel erhältlich, beispielsweise Dehesive®-Silikone der Wacker-Chemie GmbH.

35 Geeignet sind auch die polymerisierbaren Silikonmakromere, wie sie in der EP-A 614924 beschrieben sind, oder Silikonmakromere mit dendrimerer Struktur, die in der EP-A 1095953 angegeben sind.

Die Polymerisation zum silikonhaltigen Polyvinylester erfolgt in bekannter Weise, vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, bevorzugt in Alkoholen, Ketonen, oder Estern oder in Gemischen dieser Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 20°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Geeignete Radikalinitiatoren sind öllösliche Initiatoren, wie t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxyneodecanoat, Dibenzoylperoxid, t-Amylperoxypivalat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, 1,1-Bis(t-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Di-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat. Geeignet sind auch Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril. Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.005 bis 5.0 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 2.0 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird zur Herstellung des silikonhaltigen Festharzes das Verfahren aus der DE-A 10215962. Die Herstellung der Silikonorganocopolymere erfolgt dabei mittels Polymerisation in einem nichtwässrigen, organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, wobei als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat von $C_s > 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist. Die Übertragungskonstante C_s der nichtwässrigen Lösungsmittel kann beispielsweise aus Polymer Handbook 4th Edition (1999), Kap II entnommen werden, wobei die Werte für Vinylacetat auf den Seiten 142 bis 149 aufgeführt sind. Bevorzugte Lösungsmittel mit $C_s > 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C sind Ethanol und Isopropanol. Bei den Lösungsmittelgemischen beträgt der Anteil an Lösungsmittel mit $C_s > 20 \times 10^{-4}$ im allgemeinen 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 20 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Lösungsmittelgemische mit Isopropanol; am

meisten bevorzugt wird ein Gemisch aus Ethylacetat und Isopropanol.

Die Reaktionstemperatur beträgt 20°C bis 100°C, vorzugsweise 40°C bis 80°C. Im allgemeinen wird bei Normaldruck polymerisiert. Bei der Copolymerisation von bei Raumtemperatur gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird unter Druck, im allgemeinen zwischen 1 und 100 bar, gearbeitet. Im allgemeinen wird die Polymerisation bis zu einem Festgehalt von 15 bis 90 %, bevorzugt bis zu einem Festgehalt von 20 bis 75 %, durchgeführt.

Die Einstellung des Molekulargewichts kann bei Polymerisationen in Lösung in bekannter Weise durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung des silikonhaltigen Polyvinylesters wird die Silikonkomponente mit dem Vinylester und gegebenenfalls weiteren Comonomeren teilweise vorgelegt und der Rest wird zudosiert. Besonders bevorzugt sind dabei die Verhältnisse der Comonomeren zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation annähernd konstant. Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige Bestandteile, wie Lösungsmittel oder Regler, können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, entfernt werden. Bei Suspensionspolymerisationen kann dies auch durch unterstützendes Einleiten von Wasserdampf (= Strippen) erfolgen.

Zur Herstellung der Verseifungsprodukte, das heißt der silikonhaltigen Polyvinylalkohole, wird das silikonhaltige Polyvinylesterharz in dem Fachmann bekannter Weise in alkoholischer Lösung verseift, wobei die dabei üblichen sauren oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methanol oder Ethanol. Die Verseifung kann aber auch in einer Mischung bestehend aus Wasser und aliphatischem Alkohol durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das silikonhaltige Festharz

in Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 10 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Die Verseifung bzw. Umesterung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 20°C bis 80°C, vorzugsweise 30°C bis 60°C, durchgeführt. Bei Erreichen des gewünschten Hydrolysegrades, im allgemeinen zwischen 30 und 100 Mol-%, vorzugsweise zwischen 60 und 90 Mol-%, wird die Umesterung abgebrochen. Saure Katalysatoren sind beispielsweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphonsäuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Die Katalysatoren werden in Form deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt. Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0.2 bis 20.0 Mol-%, bezogen auf Silikonorganopolymer.

Zur Acetalisierung werden die (teil- oder voll)verseiften silikonhaltigen Polyvinylester vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 5 bis 40 Gew.-% eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20 %-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte < 1 eingestellt. Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise -10°C bis +20°C abgekühlt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des Aldehydanteils gestartet.

Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd, oder eine Mischung aus Butyraldehyd und Acetaldehyd. Als aromatische Aldehyde können beispielsweise Benzaldehyd oder dessen Derivate verwendet werden. Die Zugabemenge an Aldehyd richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft, kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt wer-

den. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf 10°C bis 60°C und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt wird durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschrift isoliert. Zur Stabilisierung können ferner Alkalien zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wässrige Suspension des silikonhaltigen Polyvinylacetals zu stabilisieren.

Zur Stabilisierung der wässrigen Suspension des silikonhaltigen Polyvinylacetals können anionische, zwitterionische, kationische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden. Bevorzugt werden zwitterionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, gegebenenfalls auch in Mischungen. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 6 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 2 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Geeignete zwitterionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyldimethylaminoxide, wobei die Alkylkette 6 bis 20 C-Atome besitzt. Als kationische Emulgatoren können z.B. Tetraalkylammoniumhalogenide, wie C₆-C₂₀-Alkyltrimethylammoniumbromid verwendet werden. Ebenso können Trialkylamine mit einem längeren (≥ 5 C-Atome) und zwei kürzeren Kohlenwasserstoffresten (< 5 C-Atome) eingesetzt werden, die im Zuge der Acetalisierung, die unter stark sauren Bedingungen abläuft, in protonierter Form vorliegen und als Emulgator wirken können. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals in der Mutterlauge. Bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 2 Gew.-% an Emulgator, besonders be-

vorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 1 Gew.-% Emulgator bezogen auf das silikonhaltige Polyvinylacetal.

Besonders bevorzugt werden silikonhaltige Polyvinylacetale mit 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-% Vinylester-Einheiten, insbesondere Vinylacetat-Einheiten; mit 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten; mit 3 bis 94.9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Vinylacetal-Einheiten, insbesondere Vinylbutyral-, Vinylacetacetal-Einheiten oder eine Mischung dieser Einheiten; und mit einem Silikonanteil von 0.1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des silikonhaltigen Polyvinylacetals, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden silikonhaltige Polyvinylacetale zugänglich, welche gegenüber den bisher eingesetzten und bekannten, nicht modifizierten Polyvinylacetalen auf vielen Gebieten deutlich bessere Eigenschaften mit sich bringen. So wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetale die Wasserbeständigkeit, Wasserfestigkeit bzw. die Hydrophobie von Beschichtungen deutlich erhöht, des weiteren weist die Beschichtung eine ausgeprägte Trennwirkung bzw. ein ausgeprägtes Releaseverhalten auf. Beschichtungen, die die erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetale enthalten, zeichnen sich ferner durch eine besondere Glätte der Oberfläche aus. Obwohl die Glasübergangstemperaturen T_g der erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetale gegenüber denen der nicht modifizierten Polyvinylacetale herabgesetzt sind, zeigen die silikonhaltigen Polyvinylacetale des weiteren dennoch eine bessere Blockstabilität, was auf den Silikongehalt zurückzuführen ist.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der silikonhaltigen Polyvinylacetale insbesondere in Druckfarben. Durch die Kombination eines organischen Anteils auf Polyvinylacetal-Basis und eines Silikonanteils, wobei beide Anteile kovalent miteinander

verknüpft sind, zeigen die silikonhaltigen Polyvinylacetale in vielen Lösungsmitteln amphiphile Eigenschaften. Dies führt zum einen dazu, dass die Pigmentdispergierung deutlich verbessert wird, zum anderen dazu, dass sich auch bei einem höheren Bindemittelgehalt eine sehr niedrige Viskosität einstellt, wodurch auch eine höhere Pigmentierung möglich ist. Eine 10 %-ige ethanolische Lösung der erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetale zeigt ferner eine deutlich niedrigere Viskosität als die analoge Lösung herkömmlicher Polyvinylacetale mit gleichem Molekulargewicht.

Je nach Grad der Modifizierung mit Silikon, d.h. je nach Silikonanteil, können sich die silikonhaltigen Polyvinylacetale auch in Lösungsmitteln lösen, in denen sich die herkömmlichen Polyvinylacetale nicht lösen. Zu nennen sind hier beispielsweise aliphatische Lösungsmittel, wie Hexan, Cyclohexan, Benzin, Heptan, Oktan etc. Damit wird es möglich, mit den erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetalen Druckfarben herzustellen, die für eine Vielzahl von Druckverfahren geeignet sind.

Geeignete Druckfarbenformulierungen sind dem Fachmann bekannt und enthalten im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-% Pigmentanteil, beispielsweise Disazo- oder Phthalocyanin-Pigmente, 4 bis 40 Gew.-% silikonhaltiges Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Ester wie Ethylacetat. Gegebenenfalls können noch weitere Zusatzstoffe wie Verzögerer, Haftvermittler, Weichmacher und andere Additive, wie beispielsweise Füllstoffe oder Wachse, enthalten sein.

Auch für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien sind die silikonhaltigen Polyvinylacetale sehr gut geeignet.

Des weiteren dienen wasserlösliche, teilacetalisierte, silikonhaltige Polyvinylacetale, die auch ionische Gruppen wie Carboxylatgruppen oder Sulfonatgruppen enthalten können, als

Schutzkolloid, beispielsweise für wässrige Dispersionen, bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersgierbaren Dispersionspulvern. Bevorzugt werden dabei wasserlösliche (Löslichkeit von mehr als 10 g/l in Wasser unter Normalbedingungen) Polyvinylacetale mit einem Acetalisierungsgrad von 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 3 bis 16 Mol-%. Durch den Einsatz derartiger Schutzkolloide ist es möglich, auf einfache Weise die vorteilhaften Eigenschaften von Silikonen in Dispersionen oder Pulver einzubringen.

Die silikonhaltigen Polyvinylacetale können ferner in Lacken auf wässriger Basis oder auf Basis von organischen Lösungsmitteln vorteilhafte Verwendung finden. Einige Vorteile wurden bereits oben genannt. Weitere Einsatzgebiete der silikonhaltigen Polyvinylacetale sind die Verwendung als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, wobei als Vorteile die hohe Hydrophobie und das wasserabweisende Verhalten zu nennen sind. Weiter sind die silikonhaltigen Polyvinylacetale auch als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Binder für keramische Grünkörper, geeignet. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.

Weitere Anwendungen sind die Beschichtung von Holz, Metallen, Glas, Kunststoffen und Papier; die Verwendung als Trennmittel oder zur Herstellung von Releasebeschichtungen; der Einsatz als Hydrophobierungs- und Modifizierungsmittel; die Verwendung in kosmetischen Formulierungen, zur Textilbeschichtung oder zur Behandlung von Textilien; der Einsatz als Additiv im Baubereich für zementäre und nicht zementäre Systeme, als Additiv für Antischaum-Formulierungen; die Verwendung im Bautenschutz zur Herstellung von witterungsbeständigen Beschichtungen oder Dichtstoffen, sowie im Bereich Polish.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

Beispiele:

5

Rohstoffe:

PDMS-Mischung (Wacker Dehesive® 929):

10 Gemisch dreier Polydimethylsiloxane mit ca. 100 SiOMe₂-Einheiten, das 5 Gew.-% unfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan, 35 Gew.-% α -monovinyl-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan und 60 Gew.-% α,ω -divinyl-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan enthält.

15 VIPO 200: α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan mit ca. 100 SiOMe₂-Einheiten

1. Herstellung von Vinylacetat-Polydimethylsiloxan-Copolymerisaten:

20 Beispiel a):

In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 54.65 kg Ethylacetat, 303.33 g PDMS-Gemisch (= Dehesive 929), 5.47 kg Isopropanol, 44.71 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 2.73 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator-

30 dosierung (4.10 kg Ethylacetat und 173.91 g PPV) mit einer Rate von 826 g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator-

dosierung wurde die Monomerdosierung (2.43 kg PDMS-Gemisch und 21.86 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 6.08 kg/h eingefahren. Die Initiator-

35 dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 min, die Monomerdosierung endete 60 min früher. Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 min bei 70°C nach-

polymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung wurde anschließend aufgeheizt zum Destillieren (Lösungsmittelaustausch), wobei das Destillat immer wieder durch Methanol ersetzt wurde. Die-

ser Vorgang wurde wiederholt, bis die Lösung frei von Ethylacetat und Isopropanol war.

Analysen: Festgehalt (FG): 45.6 % (in Methanol), GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt 20 ppm; Rest-Ethylacetat: 1100 ppm, Säurezahl (SZ): 3.36 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.34 mPas; SEC M_w = 13502 g/mol, M_n = 5075 g/mol, Polydispersität = 2.66;

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 30.1°C.

Zusammensetzung des Harzes laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.75 Gew.-% (12.28 mol.-%) PDMS, 89.25 Gew.-% (87.72 mol.-%) PVAc.

Beispiel b):

In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 51.57 kg Ethylacetat, 481.63 g PDMS-Gemisch (Dehesive 929), 8.09 kg Isopropanol, 51.78 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 2.53 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiatordosierung (4.07 kg Ethylacetat und 201.33 g PPV) mit einer Rate von 827 g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiatordosierung wurde die Monomerdosierung (3.86 kg PDMS-Gemisch und 20.25 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 6.03 kg/h eingefahren. Die Initiatordosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 min, die Monomerdosierung endete 60 min früher. Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 min bei 70°C nachpolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung wurde anschließend aufgeheizt zum Destillieren (Lösungsmittelaustausch), wobei das Destillat immer wieder durch Methanol ersetzt wurde. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Lösung frei von Ethylacetat und Isopropanol war.

Analysen: FG: 50.0 % (in Methanol), GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt 420 ppm; Rest-Ethylacetat: 1.06 %, Säurezahl 2.80 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.39 mPas; SEC M_w = 13640 g/mol, M_n = 4497 g/mol, Polydispersität = 3.03;

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 28.6°C

Zusammensetzung des Harzes laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 17.46 Gew.-% (19.75 mol.-%) PDMS, 82.54 Gew.-% (80.25 mol.-%) PVAc.

Beispiel c):

5 In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 49.97 kg Ethylacetat, 651.01 g PDMS-Gemisch (Dehesive 929), 9.38 kg Isopropanol, 58.88 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 2.34 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei ei-
10 ner Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (4.05 kg Ethylacetat und 228.88 g PPV) mit einer Rate von 829 g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator dosierung wurde die Monomer dosierung (5.21 kg PDMS-Gemisch und
15 18.77 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 6.0 kg/h eingefahren. Die Initiator dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 Min, die Monomer dosierung endete 60 Min früher. Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 Min bei 70°C nachpolymerisiert. Die erhaltene Polymerlösung wurde anschließend aufge-
20 heizt zum Destillieren (Lösungsmittelaustausch), wobei das Destillat immer wieder durch Methanol ersetzt wurde. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Lösung frei von Ethylacetat und Isopropanol war.

Analysen: FG: 52.9 % (in Methanol), GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt 60 ppm; Rest-Ethylacetat: 2.0 %, SZ: 2.24 mg KOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.23 mPas; SEC M_w = 10777 g/mol, M_n = 3626 g/mol, Polydispersität = 2.97; Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 26.2°C

30 Zusammensetzung des Harzes laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 22.56 Gew.-% (25.31 mol.-%) PDMS, 77.44 Gew.-% (74.69 mol.-%) PVAc.

Beispiel d):

35 In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 51.70 kg Ethylacetat, 8.11 kg Isopropanol, 301.79 g VIPO 200, 51.91 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 2.72 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der

Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (4.08 kg Ethylacetat und 201.84 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) mit einer Rate von 829 g/h gestartet.

5 Zehn Minuten nach dem Start der Initiator dosierung wurde die Monomer dosierung (2.42 kg VIPO 200 und 21.75 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 6.05 kg/h eingefahren. Die Initiator dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 Min, die Monomer dosierung endete 60 Min früher. Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 Min bei 70°C nachpolymerisiert. Nach
10 dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde die Polymerlösung jeweils bis ca. 95 % Festgehalt aufkonzentriert und anschließend wieder mit Methanol auf einen Festgehalt von 50% verdünnt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 3 mal wiederholt (Entmonomerisierung und Lösemit-

15 Analysen: FG: 48.5 % (in Methanol), GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 10 ppm; Rest-Ethylacetat 730 ppm; Säurezahl 11.22 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.25 mPas, SEC M_w = 14500, M_n = 5612, Polydispersität = 2.58;
20 Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 26.5°C.

Zusammensetzung des Harzes laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.68 Gew.-% (12.21 mol.-%) PDMS, 89.32 Gew.-% (87.79 mol.-%) PVAc.

Beispiel e):

In einem 120 l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 38.84 kg Ethylacetat, 6.57 kg Isopropanol, 1010 g VIPO 200, 80.27 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 3.66 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rühr-
30 rerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (6.31 kg Ethylacetat und 312.12 g PPV (Tertiärbutylperpivalat, 75 %-ig Lösung in Aliphaten) mit einer Rate von 1282 g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator dosierung wurde die
35 Monomer dosierung (8.13 kg VIPO 200 und 29.25 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 9.35 kg/h eingefahren. Die Initiator dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 Min, die Monomer dosierung endete 60 Min früher. Nach Ende beider Dosie-

rungen wurde noch 120 Min bei 70°C nachpolymerisiert. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde die Polymerlösung jeweils bis ca. 95 % Festgehalt aufkonzentriert und anschließend wieder mit Methanol auf einen Festgehalt von 50% verdünnt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 3 mal wiederholt (Entmonomerisierung und Lösemittelaustausch).

Analysen: FG: 48.3 % (in Methanol), GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 10 ppm; Rest-Ethylacetat 5520 ppm; Rest-Isopropanol: 1200 ppm; Säurezahl 0 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 1.65 mPas, SEC M_w = 31813, M_n = 6451, Polydispersität = 4.93; Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 25.9°C.

Zusammensetzung des Harzes laut $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 23.83 Gew.-% (26.68 mol.-%) PDMS, 76.17 Gew.-% (73.32 mol.-%) PVAc.

2. Verseifung der Vinylacetat-Polydimethylsiloxan-Copolymerisate zur Herstellung der silikonhaltigen Polyvinylalkohole:

Beispiel f) (17.8 Gew.-% Silikon):

In einem 120 l-Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer, wurden 26.3 kg einer 45.6 %-igen Polymerlösung in Methanol - hergestellt nach Beispiel a) - vorgelegt und auf einen FG von ca. 20 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 220 ml 45 %-ige wässrig/methanolische Natronlauge schnell zugegeben. 11 min nach der Laugenzugabe wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH von ca. 7 eingestellt. Um den gefällten Polyvinylalkohol als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat sukzessive durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt worden war.

Wässrige Polyvinylalkohol-Lösung - Analysen:

FG: 11.3 %; SZ: 0 mgKOH/g; pH(4 %-ig in Wasser): 6.5; Verseifungszahl (VZ): 87.15 mgKOH/g;

VOC (volatile organic compounds) (Methanol): 8 ppm

Zusammensetzung laut ^1H -NMR (in DMSO mit Trifluoressigsäure als Shift-Reagenz): 13.9 Gew.-% (8.2 mol.-%) Vinylacetat, 68.3 Gew.-% (79.5 mol.-%) Vinylalkohol, 17.8 Gew.-% (12.3 mol.-%) PDMS.

5

Beispiel g) (26.0 Gew.-% Silikon):

Fahrweise wie Beispiel f) jedoch 13 min Verseifungszeit. Verseift wurde das Harz aus Beispiel b).

Wässrige Polyvinylalkohol-Lösung - Analysen:

10 FG: 11.4 %; SZ: 0 mgKOH/g; pH(4 %-ig in Wasser): 6.74; VZ: 96.33 mgKOH/g;

VOC (Methanol): 590 ppm

Zusammensetzung laut ^1H -NMR (in DMSO mit Trifluoressigsäure als Shift-Reagenz): 15.0 Gew.-% (9.3 mol.-%) Vinylacetat, 59.0
15 Gew.-% (71.8 mol.-%) Vinylalkohol, 26.0 Gew.-% (18.9 mol.-%) PDMS.

Beispiel h) (32.9 Gew.-% Silikon):

Fahrweise wie Beispiel f) jedoch 11 min Verseifungszeit.

20 Verseift wurde das Harz aus Beispiel c).

Wässrige Polyvinylalkohol-Lösung - Analysen:

FG: 10.95 %; SZ: 0 mgKOH/g; pH (4 %-ig in Wasser): 6.79; VZ: 45.5 mgKOH/g;

VOC (Methanol): nicht ermittelt

Zusammensetzung laut ^1H -NMR (in DMSO mit Trifluoressigsäure als Shift-Reagenz): 7.9 Gew.-% (4.9 mol.-%) Vinylacetat, 59.2 Gew.-% (71.5 mol.-%) Vinylalkohol, 32.9 Gew.-% (23.6 mol.-%) PDMS.

30 Beispiel i) (16.26 Gew.-% Silikon):

In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos) mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer wurden 21.0 kg einer 48.0 %-igen Polymerlösung des Harzes aus Beispiel d) in Methanol vorgelegt und auf einen FG von 20.8 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35°C aufgeheizt. Anschlie-
35 ßend wurden 185 ml 45 %-ige wässrig/methanolische Natronlauge schnell zugegeben. Exakt 10 min nach der Laugenzugabe wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH-Wert von 7.6 eingestellt. Um.

den gefällten Polyvinylalkohol als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat wurde sukzessive durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt worden war.

Wässrige Polyvinylalkohol-Lösung - Analysen:

FG: 8.25 %; SZ: 2.24 mgKOH/g; pH(4 %-ig in Wasser): 6.3; VZ: 126.7 mgKOH/g;

VOC (Methanol): nicht ermittelt

Zusammensetzung laut ^1H -NMR (in DMSO mit Trifluoressigsäure als Shift-Reagenz): 21.35 Gew.-% (13.14 mol.-%) Vinylacetat, 62.39 Gew.-% (75.22 mol.-%) Vinylalkohol, 16.26 Gew.-% (11.64 mol.-%) PDMS.

Beispiel j) (37.16 Gew.-% Silikon):

In einem 120 Liter Rührkessel (drucklos) mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer wurden 20.7 kg einer 48.3 %-igen Polymerlösung des Harzes aus Beispiel e) in Methanol vorgelegt und auf einen FG von 29.2 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35°C aufgeheizt. Anschließend wurden 217 ml 45 %-ige wässrig/methanolische Natronlauge schnell zugegeben. 440 Sekunden nach der Laugenzugabe wurde mit konz. Essigsäure auf einen pH-Wert von 7.7 eingestellt. Um den gefällten Polyvinylalkohol als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat wurde sukzessive durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt worden war.

Wässrige Polyvinylalkohol-Lösung - Analysen:

FG: 12.23 %; SZ: 4.49 mgKOH/g; pH(4 %ig in Wasser): 7.2; VZ: 35.1 mgKOH/g;

Zusammensetzung laut ^1H -NMR (in DMSO mit Trifluoressigsäure als Shift-Reagenz): 4.52 Gew.-% (2.79 mol.-%) Vinylacetat, 58.32 Gew.-% (70.53 mol.-%) Vinylalkohol, 37.16 Gew.-% (26.68 mol.-%) PDMS.

3. Herstellung der silikonhaltigen Polyvinylacetale:

Beispiel 1:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 930 ml dest. Wasser und 3006 ml einer 8.25 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel i), Viskosität 1.6 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 190 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Dann wurden bei einer Innentemperatur von -0.5°C 1114 ml 20 %-ige HCl, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf 0.5°C an. Durch Kühlen wurde innerhalb von 30 Minuten eine Temperatur von -3.5°C eingestellt. Während des Abkühlens trübte der zunächst klare Ansatz bei ca. -1.6°C ein, und bereits 5 Minuten nach Beginn der Eintrübung fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei -3.5°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.0 Stunden auf 15°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 13.4 Gew.-% (28.2 mol-%) Vinylalkohol-Einheiten, 16.9 Gew.-% (18.2 mol-%) Vinylacetat-Einheiten, 56.5 Gew.-% (37.0 mol-%) Vinylbutyral-Einheiten und 13.2 Gew.-% (16.6 mol-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit 1H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.9 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und transparent.

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 49.2°C.

Beispiel 2:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 930 ml dest. Wasser und 3006 ml einer 8.25 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen

Polyvinylalkohols aus Beispiel i), Viskosität 1.6 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 190 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Es folgte eine weitere Abkühlung auf eine Innentemperatur von -3.7°C. Bei dieser Temperatur wurden 1114 ml 20 %-ige HCl, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben, um die Fällung einzuleiten. Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf -2.5°C an. Innerhalb kürzester Zeit wurde wieder auf -3.0°C abgekühlt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei -3.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 1 Stunde 20 Minuten auf 7.5°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 16.3 Gew.-% (33.0 mol.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 16.8 Gew.-% (17.3 mol.-%) Vinylacetat-Einheiten, 53.3 Gew.-% (33.4 mol.-%) Vinylbutyral-Einheiten und 13.6 Gew.-% (16.3 mol.-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit ¹H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 4.1 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und transparent.

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 51.6°C.

Beispiel 3:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 650 ml dest. Wasser und 3478 ml einer 8.25 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel i), Viskosität 1.6 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Mit 120 ml 20 %-iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1.0

eingestellt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 4.5°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 100 ml Acetaldehyd zugegeben. Die Temperatur stieg dabei auf 6.2°C an. Es folgte anschließend eine Abkühlung auf eine Innentemperatur von 1.0°C. 20 Minuten nach Zugabe des Acetaldehyds wurden bei 1.0°C 128 ml Butyraldehyd zugegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 3.0°C an. Es wurde wieder auf 1.0°C abgekühlt und die Fällung wurde durch Zugabe von 706 ml 20 %iger HCl eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur auf 5°C an und das Produkt fiel aus. Die Suspension wurde auf 4.0°C abgekühlt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 4.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 18°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges, gemischtes Polyvinylacetal in Form eines weißen Pulvers mit 12.0 Gew.-% (24.4 mol.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 18.3 Gew.-% (19.0 mol.-%) Vinylacetat-Einheiten, 54.8 Gew.-% (38.7 mol.-%) Vinylacetal-Einheiten und 14.9 Gew.-% (17.9 mol.-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.6 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylacetal war einphasig und zeigte eine ganz leichte kolloidale Trübung (fast transparent).

Glasübergangstemperatur (T_g): $T_g = 63.4^\circ\text{C}$.

Beispiel 4:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1670 ml dest. Wasser und 2255 ml einer 11.0 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel h), Viskosität 1.11 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Nun

wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 152 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben und der Ansatz wurde auf -2.0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1114 ml 20 %-ige HCl, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben, um die Fällung einzuleiten.

5 Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf 1.0°C an. Durch Kühlen wurde innerhalb von 30 Minuten eine Temperatur von -2.0°C eingestellt. Während des Abkühlens trübte der zunächst klare Ansatz bei ca. -1.4°C ein, und bereits 5 Minuten nach Beginn der Eintrübung fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten
10 Reaktionszeit bei -2.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 15°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte
15 te die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C , dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 13.6 Gew.-% (27.7 mol-%) Vinylalkohol-Einheiten, 8.4 Gew.-% (8.7 mol-%) Vinylacetat-Einheiten, 53.1
20 Gew.-% (33.5 mol-%) Vinylbutyral-Einheiten und 24.9 Gew.-% (30.1 mol-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit 1H-NMR in CDCl_3 mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 2.9 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und kolloidal trüb (milchig).

Glasübergangstemperatur (T_g): $T_g = 46.9^{\circ}\text{C}$.

30 Beispiel 5:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1670 ml dest. Wasser und 2255 ml einer 11.0 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel f), Viskosität 1.8 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt.
35 Die Vorlage wurde unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 152 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben und der Ansatz wurde auf -2.0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1114 ml 20 %-ige HCl,

vorgekühlt auf -4°C , zugegeben, um die Fällung einzuleiten. Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf 1.0°C an. Durch Kühlen wurde innerhalb von 30 Minuten eine Temperatur von -2.0°C eingestellt. Während des Abkühlens trübte der zunächst klare Ansatz bei ca. 0.5°C ein, und bereits 5 Minuten nach Beginn der Eintrübung fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei -2.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 15°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C , dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank. Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 14.9 Gew.-% (31.1 mol-%) Vinylalkohol-Einheiten, 14.7 Gew.-% (15.7 mol-%) Vinylacetat-Einheiten, 57.8 Gew.-% (37.5 mol-%) Vinylbutyral-Einheiten und 12.6 Gew.-% (15.7 mol-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit 1H-NMR in CDCl_3 mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel)..

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.9 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und leicht kolloidal getrübt (fast transparent). Glasübergangstemperatur (T_g): $T_g = 50.9^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 6:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1770 ml dest. Wasser und 2140 ml einer 11.6 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel g), Viskosität 1.6 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 152 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben und der Ansatz wurde auf -1.0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1114 ml 20 %-ige HCl , vorgekühlt auf -4°C , zugegeben, um die Fällung einzuleiten. Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf 1.6°C an. Durch Kühlen wurde innerhalb von 30 Minuten eine Temperatur von -

1.0°C eingestellt. Während des Abkühlens trübte der zunächst klare Ansatz bei ca. 0.6°C ein, und bereits 5 Minuten nach Beginn der Eintrübung fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei -1.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 23°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank. Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 12.1 Gew.-% (25.4 mol-%) Vinylalkohol-Einheiten, 12.4 Gew.-% (13.3 mol-%) Vinylacetat-Einheiten, 54.6 Gew.-% (35.4 mol-%) Vinylbutyral-Einheiten und 20.9 Gew.-% (25.9 mol-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit 1H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.4 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und kolloidal getrübt (halbtransparent und durchscheinend). Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 46.4°C.

Beispiel 7:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1610 ml dest. Wasser und 2480 ml einer 11.6 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel g), Viskosität 1.6 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Mit 120 ml 20 %-iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1.0 eingestellt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 5.0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 80 ml Acetaldehyd zugegeben. Die Temperatur stieg dabei auf 6.2°C an. Es folgte anschließend eine Abkühlung auf eine Innentemperatur von 2.0°C. 20 Minuten nach Zugabe des Acetaldehyds wurden bei 2.0°C 102 ml Butyraldehyd zugegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 3.2°C an. Es wurde wieder auf 2.0°C abgekühlt und die Fällung wurde durch Zugabe von 706 ml 20 %iger HCl eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur auf 5.5°C an und das Produkt

fiel aus. Die Suspension wurde auf 4.0°C abgekühlt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 4.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt 5 filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

10 Es wurde ein silikonhaltiges, gemischtes Polyvinylacetal in Form eines weißen Pulvers mit 10.2 Gew.-% (20.8 mol.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 12.9 Gew.-% (13.4 mol.-%) Vinylacetat-Einheiten, 54.4 Gew.-% (38.6 mol.-%) Vinylacetal-Einheiten und 22.5 Gew.-% (27.2 mol.-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit 1H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als 15 Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.4 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylacetal war einphasig und kolloidal 20 getrübt (halbtransparent und durchscheinend).

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 62.9°C.

Beispiel 8:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1880 ml dest. Wasser und 2035 ml einer 12.2 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel j), Viskosität 1.15 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 152 ml Butyraldehyd, 30 vorgekühlt auf -4°C, zugegeben und der Ansatz wurde auf -2.0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1114 ml 20 %-ige HCl, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben, um die Fällung einzuleiten. Die Temperatur stieg dadurch kurzzeitig auf 0°C an. Durch Kühlen wurde innerhalb von 30 Minuten eine Temperatur von -2.0°C 35 eingestellt. Während des Abkühlens trübte der zunächst klare Ansatz bei ca. -1.0°C ein, und bereits 5 Minuten nach Beginn der Eintrübung fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei -2.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum

von 3 Stunden auf 20°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges Polyvinylbutyral in Form eines weißen Pulvers mit 13.9 Gew.-% (28.0 mol.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 4.9 Gew.-% (5.0 mol.-%) Vinylacetat-Einheiten, 52.7 Gew.-% (32.9 mol.-%) Vinylbutyral-Einheiten und 28.5 Gew.-% (34.1 mol.-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit ¹H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.7 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylbutyral war einphasig und kolloidal getrübt (leicht durchscheinend).

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 53.9°C.

Beispiel 9:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1720 ml dest. Wasser und 2350 ml einer 12.2 %-igen wässrigen Lösung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols aus Beispiel j), Viskosität 1.15 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Mit 120 ml 20 %-iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1.0 eingestellt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf 4.0°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5 Minuten 80 ml Acetaldehyd zugegeben. Die Temperatur stieg dabei auf 6.0°C an. Es folgte anschließend eine Abkühlung auf eine Innentemperatur von 2.0°C. 20 Minuten nach Zugabe des Acetaldehyds wurden bei 2.0°C 102 ml Butyraldehyd zugegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 3.2°C an. Es wurde wieder auf 2.0°C abgekühlt und die Fällung wurde durch Zugabe von 706 ml 20 %iger HCl eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur auf 6.1°C an und das Produkt fiel aus. Die Suspension wurde auf 5.0°C abgekühlt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 5.0°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 20°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Pro-

dukt filtriert und solange unter fließendem, destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 30°C im Vakuumtrockenschrank.

Es wurde ein silikonhaltiges, gemischtes Polyvinylacetal in Form eines weißen Pulvers mit 12.2 Gew.-% (23.9 mol-%) Vinylalkohol-Einheiten, 5.6 Gew.-% (5.5 mol-%) Vinylacetat-Einheiten, 51.5 Gew.-% (35.0 mol-%) Vinylacetal-Einheiten und 30.7 Gew.-% (35.6 mol-%) Polydimethylsiloxan-Einheiten erhalten (Auswertung mit ¹H-NMR in CDCl₃ mit Trifluoressigsäure als Shift-Lösungsmittel).

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 3.9 mPas. Die ethanolische Lösung mit dem silikonhaltigen Polyvinylacetal war einphasig und kolloidal getrübt (leicht durchscheinend).

Glasübergangstemperatur (T_g): T_g = 70.6°C.

Vergleichsbeispiel 10:.

Ein handelsübliches Polyvinylbutyral (BN 18) der Wacker Polymer Systems mit 80.0 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten, 2.0 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 18.0 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten mit einer Viskosität (10 %-ig in Ethanol nach DIN 53015, Methode nach Höppler) von 16.2 mPas.

Anwendungstechnische Prüfung:

Qualitative Bestimmung des Releaseverhaltens bzw. der Trennwirkung bei Beschichtungen, die ein erfindungsgemäßes silikonhaltiges Polyvinylacetal enthalten, mittels Tesa-Test:

Die silikonhaltigen Polyvinylacetale aus den Beispielen 1 bis 9 und das handelsübliche Polyvinylbutyral BN 18 der Wacker Polymer Systems (Vergleichsbeispiel 10) wurden in EtOH mit einer Konzentration von 10 Gew.-% gelöst. Anschließend wurden handelsübliche Glasträger jeweils mit den entsprechenden Lösungen mit Hilfe eines Glasstabs beschichtet (Schichtdicke ca. 40 µm). Auf die getrocknete Beschichtung wurde ein handelsübliches Tesa-Band der Firma Beiersdorf mit einer Breite von 1.5 cm und einer Länge von 5 cm aufgeklebt und mit dem Finger fest

auf die Beschichtung gedrückt. Das Tesa-Band wurde danach von der Beschichtung abgezogen. Es wurde der Kraftaufwand ermittelt, der erforderlich ist, um das Tesa-Band von der Beschichtung zu entfernen.

5 Die Bewertung erfolgt mit dem Schulnotensystem:

1 (sehr gut): Das Tesa-Band läßt sich ohne größeren Kraftaufwand sehr einfach von der Beschichtung entfernen (sehr gute Trennwirkung); Note 6 (ungenügend): Das Tesa-Band läßt sich nur mit einem sehr hohen Kraftaufwand von der Beschichtung abziehen (keine Trennwirkung).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Bestimmung der Restklebkraft des Tesa-Bands:

15 Nach dem Abziehen des Tesa-Bands von der Beschichtung wurde geprüft, ob das Tesa-Band noch klebt. In allen Fällen wurde keine Verminderung der Klebrigkeit des Tesa-Bands festgestellt - es klebt stets genau so gut wie anfangs. Das bedeutet, dass von der Beschichtung kein freies Silikon in den Kleber

20 migriert ist, was dessen Klebkraft hätte schädigen können.

Tabelle 1:

Beispiel	Silikongehalt [Gew.-%]	Trennwirkung (Note)
1	13.2	1
2	13.6	2-3
3	14.9	1
4	24.9	1
5	12.6	2
6	20.9	1
7	22.5	1
8	28.5	1
9	30.7	1
V10	0.0	6

Tabelle 1 kann folgendes entnommen werden:

Bereits geringe Mengen an Silikon genügen, damit sich bei Beschichtungen mit silikonhaltigen Polyvinylacetalen eine Trennwirkung einstellt. Dies belegt der Vergleich der Beispiele 1 bis 9 (silikonhaltige Polyvinylacetale mit variablem Silikon-
5 gehalt), bei denen die Trennwirkung im schlechtesten Fall mit der Note 2-3 beurteilt wurde, mit dem Vergleichsbeispiel V10 (handelsübliches Polyvinylbutyral ohne Silikon), bei dem keinerlei Trennwirkung festgestellt werden konnte (Note 6).

10 Auch bei anderen Testmethoden ergab sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den erfindungsgemäßen silikonhaltigen Polyvinylacetalen und den herkömmlichen Polyvinylacetalen. So bringen bereits geringe Mengen an Silikonen, die kovalent an
15 Polyvinylacetal-Ketten gebunden sind, neben der Verbesserung der Trennwirkung bei Beschichtungen auch eine Erhöhung der Hydrophobie, was mit dem Wassertropfentest gezeigt wurde. Der Kontaktwinkel eines auf die Beschichtung gesetzten Wassertropfens ist bei Einsatz von silikonhaltigen Polyvinylacetalen (in
20 der Beschichtung) stets deutlich höher als bei herkömmlichen Polyvinylacetalen. Auch die Zeit, bis der Wassertropfen, der auf die Beschichtung gesetzt wurde, verschwunden bzw. aufgesogen ist, ist bei Einsatz von silikonhaltigen Polyvinylacetalen als Beschichtungsmittel deutlich länger als bei Einsatz der herkömmlichen Polyvinylacetale.

Aus den Beispielen geht ferner hervor, dass silikonhaltige Polyvinylacetale - auch wenn diese ein höheres Molekulargewicht haben - sich durch eine sehr niedrige Viskosität in organi-
30 schen Lösungsmittel wie EtOH auszeichnen. Dies bringt im Vergleich zu den herkömmlichen Polyvinylacetalen deutliche Vorteile hinsichtlich des Einsatzes in Druckfarben mit sich.

Patentansprüche:

1. Silikonhaltige Polyvinylacetale erhältlich mittels

1) Copolymerisation von

a) einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, und

2) anschließender Verseifung des Copolymers zum silikonhaltigen Polyvinylalkohol, und

3) nachfolgender Acetalisierung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen.

2. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vinylester a) ein oder mehrere

aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden.

3. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikonmakromer b) ein oder mehrere mit der allgemeinen Formel

$R^1_a R_{3-a} SiO(SiRR^1O)_b (SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ eingesetzt werden, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, b 0 bis 10 ist, und n 3 bis 1000 ist, wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikonmakromere mindestens eine polymerisierbare Gruppen enthalten.

4. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als polymerisierbare Gruppen R^1 Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen oder Mercaptoalkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen enthalten sind.

5. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Siliconmakromere mit linearer oder verzweigter Struktur eingesetzt werden, mit R = Methylrest, und mit n ist 3 bis 1000, welche eine oder zwei terminale, polymerisierbare Gruppen enthalten, oder ein oder mehrere kettenständige, polymerisierbare Gruppen enthalten, oder 1 bis 2 terminale und mindestens eine kettenständige, polymerisierbare Gruppen enthalten.
6. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Siliconmakromere binäre oder ternäre Gemische von linearen oder verzweigten Polydialkylsiloxanen ohne polymerisierbare Gruppe, mit linearen oder verzweigten Polydialkylsiloxanen mit einer und/oder zwei polymerisierbaren Gruppen eingesetzt werden.
7. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Silikonmakromere eingesetzt werden, aus der Gruppe α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(methacryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(methacryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane.
8. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Acetalisierung Butyraldehyd, gegebenenfalls im Gemisch mit Acetaldehyd eingesetzt wird.
9. Silikonhaltige Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 8, mit 0 bis 30 Gew.-% Vinylester-Einheiten, 5 bis 95 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten,

3 bis 94.9 Gew.-%, Vinylacetal-Einheiten, und mit einem Silikonanteil von 0.1 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des silikonhaltigen Polyvinylacetals, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren.

10. Verfahren zur Herstellung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 mittels

1) Copolymerisation von

a) einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, und

2) anschließender Verseifung des Copolymers zum silikonhaltigen Polyvinylalkohol, und

3) nachfolgender Acetalisierung des silikonhaltigen Polyvinylalkohols mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in einem nichtwässrigen, organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren erfolgt, wobei als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat von $C_s > 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verseifung bis zu einem Hydrolysegrad von 30 bis 100 Mol-% erfolgt.

14. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Druckfarbenzusammensetzungen.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbenzusammensetzung 5 bis 50 Gew.-% Pigmentanteil 4 bis 40 Gew.-% silikonhaltiges Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls noch weitere Zusatzstoffe enthält.

16. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Verbundsicherheitsglas, Glasverbunden und Scheibenfolien.

17. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Schutzkolloide für wässrige Dispersionen, bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersgierbaren Dispersionspulvern.

18. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis oder in Lacken basierend auf organischen Lösungsmitteln.

19. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln.

20. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver.

21. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.

22. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 zur Beschichtung von Holz, Metallen, Glas, Kunststoffen und Papier.

23. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Trennmittel oder zur Herstellung von Releasebeschichtungen.

5

24. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Hydrophobierungs- und Modifizierungsmittel.

10 25. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in kosmetischen Formulierungen.

15 26. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 zur Textilbeschichtung oder zur Behandlung von Textilien.

27. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Additiv im Baubereich für zementäre und nicht zementäre Systeme.

20

28. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Additiv für Antischaum-Formulierungen.

29. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 im Bautenschutz zur Herstellung von witterungsbeständigen Beschichtungen oder Dichtstoffen.

30. Verwendung der silikonhaltigen Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 im Bereich Polish.

30

35

Zusammenfassung:

Silikonhaltige Polyvinylacetale.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind silikonhaltige Polyvinylacetale
erhältlich mittels
- 1) Copolymerisation von
 - a) einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und
 - 10 b) einem oder mehreren Silikonmakromeren mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, und
 - 2) anschließender Verseifung des Copolymers zum silikonhaltigen Polyvinylalkohol, und
 - 3) nachfolgender Acetalisierung des silikonhaltigen Polyvinyl-
15 alkohols mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen.